

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Химический институт имени А.М.Бутлерова

**Кафедра высокомолекулярных и элементоорганических
соединений**

**Методические указания
по курсу**

О Х Р А Н А П Р И Р О Д Ы
(органические соединения и способы их
утилизации)

КАЗАНЬ - 2006

Печатается по решению заседания кафедры
высокомолекулярных и элементоорганических соединений

С о с т а в и т е л и:
доцент Бурнаева Л.М.
профессор Черкасов Р.А.

В соответствии с все возрастающими потребностями Деятельности человека мировое производство и использование природных и синтетических органических веществ увеличивается ежегодно. Преумножение общего количества и ассортимента органической продукции сопряжено как с разработкой новых, так и использование уже известных продуктов. Их воздействие на окружающую среду проявлялось медленно и часто его последствия не вызывали серьезного беспокойства.

Однако в последние десятилетия проблема защиты окружающей среды, обусловленное применением органических веществ - углеводородов нефти, синтетических пестицидов и поверхностно-активных веществ, полимерных материалов различного назначения и многих других, приобрели поистине глобальные масштабы и оказались в центре внимания как ученых и специалистов, так и всего мирового сообщества.

Практически неконтролируемое развитие производства некоторых органических продуктов привело к возникновению проблемы утилизации или уничтожения отходов этих производств (полимерные материалы и изделия из них, органические вещества специального назначения и др.).

В данном пособии будут рассмотрены источники экологического риска, химические свойства некоторых практически используемых органических веществ, последствия их влияния на окружающую среду и способы утилизации.

Отходы нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности и способы их утилизации

Постоянным источником угроз, которые могут иметь серьезные последствия для человечества является техносфера. Предприятия топливно-энергетического комплекса, в том числе – по добыче, переработке и использованию в хозяйственной деятельности углеводородных систем (нефти, нефтепродуктов, топлив, масел и др.) остаются крупнейшим в промышленности источником загрязнения окружающей среды. На их долю приходится около 48% выбросов вредных веществ в атмосферу, 27% сброса

загрязненных сточных вод, свыше 30% твердых отходов и до 70% общего объема парниковых газов.

Экологические проблемы начинаются уже на стадии добычи нефтяного сырья и его доставки на предприятия. Сырая нефть впервые была добыта в значительных количествах в 1880 г. С тех пор ее добыча росла экспоненциально и сейчас превышает в мире $3,2 \cdot 10^{12}$ л ежегодно. Нефтяные и газовые месторождения открыты в 90 странах мира. Россия, площадь которой составляет 12,8% территории нашей планеты и проживает 2,8% населения, располагает значительными в мировом масштабе ресурсами углеводородного сырья.

Ресурсы основных энергоносителей и источников углеводородного сырья в России

Вид углеводородного сырья	Разведанные запасы	Доля мировых ресурсов в %	Объем ежегодной добычи
Нефть	7 млрд. т	5	300 млн.т
Природный газ	236 трлн. м ³	34	600 млрд. м ³
Уголь	5,3 трлн.т	20% каменный уголь 32% бурый уголь	300 млн.т

Основным источником углеводородного сырья и основным энергоносителем в России является нефть. Очищенные нефтяные продукты расходуются на удовлетворение более 60 % мировых энергетических потребностей. В связи с этим практически невозможно применять продукты в таких количествах без некоторых потерь, количество которых постоянно растет.

Неуклонный рост объемов и темпов добычи нефти, газа и других топливно-энергетических ресурсов обуславливает опасные деградационные процессы в литосфере (обвалы, локальные землетрясения, провалы и др.), что уже имеет место в нефтяных районах Республики Татарстан. За последние 20 лет зарегистрировано 600 землетрясений, около 50 из которых достигли 4-5 бал-

лов, 15 – шести баллов и 2 – почти семи баллов по двенадцатибалльной шкале.

Одной из причин частых землетрясений является увеличение напряжения земной коры под воздействием закачиваемой в скважины воды высокого давления. С помощью такой воды нефть вытесняется из недр на поверхность. Во многих местах нефтяных районов из 100 т поднятой на поверхность жидкой массы 5 т составляет нефть, а остальные 95 т – эта вода, которая поступает в пласты. Чем большее количество воды закачивается в пласт, тем сильнее давление на нефтеносные слои и тем больше разломы, разжижение поверхности пластов под ее действием. Наряду с преимуществами применения сточных вод нефтепромыслов для поддержания пластового давления появляется опасность серьезных загрязнений пресных подземных вод при прорыве трубопроводов.

Не менее острые проблемы возникают при транспортировке нефти. Основные нефтедобывающие районы расположены на значительном расстоянии от многочисленных районов потребления и переработки нефти и ее приходится транспортировать трубопроводным, водным (танкеры, баржи) и железнодорожным (цистерны) транспортом. Наиболее экономична транспортировка нефти по трубопроводам – себестоимость перекачки нефти в 2-3 раза ниже, чем стоимость перевозки по железной дороге. Средняя дальность перекачки нефти в нашей стране составляет до 1500 км. Нефть транспортируется по трубопроводам диаметром 300-1200 мм, подверженным коррозии, отложениям смол и парафинов внутри труб. Авария на действующем нефтепроводе сопровождается выходом на поверхность почвы или воды (если трубопровод проложен под водой) большого количества нефти. Подсчитано, что в среднем при одной аварии нефтепровода выбрасывается 2 - 2,5 т нефти, приводящей в непригодность свыше 1000 м² земли. Абсолютное большинство (89-96%) аварийных разливов нефти вызывают сильные и необратимые повреждения природных биocenozов. В районе нефтепроводов существуют области с постоянно нарушенным растительным покровом (до 7% площади освоения). Наблюдается зона сплошного уничтожения растительного покрова на трассах трубопроводов, которая составляет около 15%

всей площади освоения. На трассах трубопроводов ширина зоны разрушения почвы изменяется от 40 до 400 м для одной магистральной нити. При сохранении существующих тенденций возможно снижение на 20% общей численности видов млекопитающих в регионе, прилегающем к нефтепроводам. При ликвидации последствий аварий на трубопроводах часто используются приемы, которые еще больше обостряют экологическую обстановку. В настоящее время основным способом ликвидации нефтяных разливов на местности является их механический сбор, в ряде случаев с использованием сорбентов, с последующим выжиганием или захоронением остатков путем отсыпки песком или торфом. При этом местность загрязняется токсичными и канцерогенными продуктами горения.

При транспортировке высокосернистой нефти, каковыми являются карбоновые нефти, из разорванных трубопроводов в атмосферу выделяется большое количество сероводорода и легких меркаптанов, имеющих очень неприятный запах. Установлено, что на 1 кг разлитой нефти выделяется до 20 мг сероводорода (его ПДК составляет $0,008 \text{ мг/м}^3$) и до 30 мг легких меркаптанов, имеющих ПДК в два-три раза меньше, чем у сероводорода. Поэтому для предотвращения выделения сероводорода и легких меркаптанов их связывают специальными реагентами, образующими нелетучие сернистые или сераорганические соединения. По всей длине магистральных нефтепроводов необходим технический контроль, своевременный ремонт и реконструкция.

Существует серьезная проблема загрязнения водного бассейна, начиная от небольших водоемов и рек и заканчивая великими реками и Мировым океаном. Обычные танкерные операции, а не несчастные случаи, сопровождаются большой потерей нефти. К таким операциям относятся загрузка балласта, очистка танков (освобождение от балласта), погрузка и разгрузка. Около половины потерь нефти при транспортировании приходится на загрузку балласта и очистку танков. После разгрузки пустые танки танкера заполняют морской водой, которая служит стабилизирующим балластом на обратном пути. Морская вода образует эмульсию с нефтепродуктами, оставшимися в танках. Балласт, содержащий

нефтепродукты, сливается в море на небольшом расстоянии от порта назначения. Следует отметить, что 80% мирового танкерного флота пользуются системой контрольных мероприятий LOT для уменьшения количества нефтепродуктов, попадающих в море в процессе освобождения от балласта. Система LOT отличается тем, что в качестве балласта в ней используется вода и нефтепродукты одновременно. Менее плотные нефтепродукты располагаются в верхней части танков, а относительно чистая морская вода выплывает из нижней части танков в море. Нефтепродукты, смешанные с небольшим количеством морской воды, остаются в танках и затем перегружаются на очередной танкер до полного его заполнения. Большинство нефтеочистительных заводов принимают сырую нефть, содержащую морскую воду.

Реки и городские стоки дают почти такой же вклад в загрязнение, как и транспортирование. Нефтяные углеводороды осаждаются в районах больших городов, попадая из различных источников. К ним относятся системы отопления, работающие на нефти, операции обслуживания автомобилей, свалки израсходованных смазочных материалов, охлаждающие эмульсии и т.д. Дожди неизбежно вымывают эти остатки вначале в дренажные сооружения, а затем в воду.

Нефть попадает в море в результате несчастных случаев при столкновении танкеров или посадке на мель. По существующим международным нормативам авария на море определяется как утечка более 50 т нефти. Известно, что одна тонна нефти способна загрязнить до 12 км² морской поверхности. Ежегодно выводятся из нормального функционирования порядка 120 млн. км² морской поверхности или 1/6 часть Мирового океана.

После попадания в океан нефть начинает перемещаться под влиянием ветра, течения, приливов и отливов. В результате природных процессов, таких, как испарение, растворение, образование эмульсий, усвоение живыми организмами и выпадение в осадок, состав нефти постоянно меняется вследствие разложения и трансформирования различных компонентов – составляющих нефти.

Легкокипящие компоненты, содержащиеся в нефти, быстро

испаряются. В течение нескольких дней 25% нефтяного пятна исчезает в результате испарения. Низкомолекулярные компоненты выводятся из нефтяного пятна в результате растворения, причем ароматические углеводороды растворяются быстрее, чем парафины при одинаковой температуре.

Взаимодействие факторов, влияющих на скорость расползания нефтяного пятна.



Биохимическое (микробиологическое) воздействие бактерий, грибов и других микроорганизмов на компоненты нефти гораздо шире и охватывает самые разнообразные вещества по сравнению с процессами испарения и растворения. Однако не существует какого-либо одного микроорганизма, способного разрушить все компоненты определенного вида сырой нефти. Бактериальное воздействие характеризуется высокой селективностью, и полное разложение всех компонентов нефти требует воздействия многочисленных бактерий различных видов. При этом образуется ряд промежуточных продуктов, для разрушения которых требуются свои организмы. Парафиновые углеводороды наиболее легко разлагаются бактериями. Следовательно, более стойкие циклопарафиновые и ароматические углеводороды исчезают из океанской среды с гораздо меньшей скоростью.

Нефтяные углеводороды подвержены также процессам химического окисления и фотоокисления.

Окисление может замедляться в воде, обедненной кисло-

родом, в результате более раннего загрязнения. Ключевыми факторами в процессах микробиологического разложения является содержание питательных веществ и кислорода в воде. Так, для полного окисления 4 л сырой нефти требуется кислород, содержащийся в $1,5 \cdot 10^6$ л морской воды, насыщенный воздухом при 60 °С. Содержание кислорода в поверхностных слоях воды постоянно пополняется за счет контакта с атмосферой. На глубине более 10 м это пополнение происходит медленно.

Тяжелые, не разлагающиеся и не осаждающиеся нефтяные остатки обнаруживаются в виде плавающих смолистых шариков. Такие смолистые шарики часто выбрасываются на пляжи. При обволакивании пленкой нефти капель воды образуется вводно-нефтяная эмульсия, которая играет важную роль при выделении смолистых веществ.

Растворимые в воде ароматические углеводороды представляют наибольшую опасность для морской воды. Воздействие парафиновых углеводородов низкой молекулярной массы (C_{10} и менее) может вызвать наркотическое действие, но необходимая для этого концентрация крайне высока и отсутствует в нефтяных пятнах. Смерть взрослых морских организмов может наступить после контакта в течение нескольких часов с растворимыми ароматическими углеводородами, содержание которых составляет $10^{-4} - 10^{-2}$ %. Смертельные концентрации таких компонентов для икринок и мальков ниже и равны 10^{-5} %.

Большинство нефтяных загрязнений находится вдали от берегов, в районах с большими глубинами, поэтому токсичные нефтяные фракции частично испаряются, либо разбавляются водой до безопасной концентрации. Если нефтяное пятно достигает прибрежных районов, то наиболее уязвимыми являются птицы. Когда внутреннее оперение птиц покрывается нефтью, нарушаются его изолирующие свойства. При попытке очистить перья птицы заглатывают загрязнения и гибнут.

Экологические проблемы, имеющие глобальный социальный характер, наиболее ярко проявляются в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, где ежегодно обрабатывается до 1,6 млн. т жидких и твердых отходов, из которых –

80% перерабатывается непосредственно на предприятиях, а часть передается в другие отрасли. Одним из основных твердофазных отходов являются **кислые гудроны**, которые образуются в процессах сернокислотной очистки ряда нефтепродуктов (масел, парафинов, керосино-газойливых фракций и др.) и при производстве сульфонатных присадок, синтетических моющих средств, флотореагентов. Кислые гудроны представляют собой смолообразные высоковязкие массы различной степени подвижности, содержащие в основном серную кислоту, воду и разнообразные органические вещества.

По содержанию основных веществ кислые гудроны разделяют на две вида: с большим содержанием кислоты ($\geq 50\%$ моногидрата) и с высоким содержанием органической массы ($\geq 50\%$). Наряду с возможностью их переработки в сульфат аммония (сложность технологии), использования в виде топлива (после отмывки в них кислоты и очистки отходящих газов и жидких отходов) более перспективной является переработка кислых гудронов с целью получения диоксида серы, высокосернистых коксов, битумов и некоторых других продуктов. Так, при переработке кислых гудронов в диоксид серы с целью получения серной кислоты к ним добавляют жидкие производственные отходы – растворы отработанной серной кислоты. Такую смесь легче транспортировать и распылять форсунками. Термическое расщепление смеси проводят в печах сжигания при $800-1200^{\circ}\text{C}$, в этих условиях происходит образование диоксида серы и полное сжигание органических веществ.

Органическая часть кислых гудронов включает различные сернистые соединения, смолы, твердые асфальтообразные вещества – асфальтены, карбены, карбоиды и другие компоненты, что позволяет перерабатывать их в битумы. Битумы используются в качестве дорожно-строительных материалов. При нагревании кислых гудронов присутствующие в их составе сульфосоединения и свободная серная кислота расщепляется и, окисляя органическую часть, вызывают упрочнение массы с образованием гетерогенной смеси с высоким содержанием карбоидов. С целью получения однородной битумной массы переработку кислых гуд-

ронов ведут в смеси с прямогонными гудронами (смолистые массы, получающиеся после отгонки из нефти топливных и масляных фракций); при этом реакции уплотнения идут менее глубоко с образованием смол и асфальтенов.

Кислые гудроны легко разлагаются при температуре 160-350° С, образуя диоксида серы и высокосернистый кокс. Для получения только высокосернистого кокса кислые гудроны перед коксованием подвергают нейтрализации при помощи щелочных отходов или реагентов с таким расчетом, чтобы обеспечивалась нейтрализация кислых продуктов, возникающих при коксовании. Высокосернистый нефтяной кокс может быть использован в ряде пирометаллургических процессов цветной металлургии в качестве сульфидирующего и восстановительного агента, в некоторых производствах химической промышленности (для получения Na_2S , CS_2) и в других целях.

Твердые примеси, присутствующие в перерабатываемых и вспомогательных материалах на заводах нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, приводят к образованию таких видов отходов, как **нефтяные шламы**. Выход их составляет около 7 кг на 1 т перерабатываемой нефти. Эти шламы представляют собой тяжелые нефтяные остатки, содержащие в среднем 10-56% нефтепродуктов, 30-85% воды и 1,3-46% твердых примесей. При хранении в шламонакопителях такие отходы расслаиваются с образованием верхнего слоя, в основном состоящего из водной эмульсии нефтепродуктов, среднего слоя, включающего загрязненную нефтепродуктами и взвешенными частицами воду, и нижнего слоя, около $\frac{3}{4}$ которого приходится на влажную твердую фазу, пропитанную нефтепродуктами. Использование нефтепродуктов возможно по нескольким направлениям. При обезвоживании и сушке отходов возможен их возврат в производство с целью последующей переработки в целевые продукты. Возможно также использование их как топлива, однако это связано с большими материальными затратами. В случае использования нефтяных шламов для получения горючего газа вода, равномерно распределенная в нефтепродуктах и тесно с ним связанная, служит активной химической средой: при термической пере-

работке шламов она взаимодействует с топливом более эффективно, чем пар, используемый в подобных процессах.

К нефтяным шламам можно добавлять негашеную известь (5-50%) и после высушивания получаемой массы в течение 2-20 суток в естественных условиях использовать ее как наполнитель и для подсыпки при нивелировке поверхности в строительстве, поскольку выщелачиваемость такого материала незначительна.

Самым распространенным способом утилизации и обезвреживания нефтяных шламов является их сжигание в печах различной конструкции (камерных, кипящего слоя, барабанных и др.). Сжигание отходов на современном нефтехимическом комбинате оптимальной мощности может обеспечить работу силовой станции мощностью 1 мл. кВт.

Поверхностно-активные вещества.

За последние 60 лет появилась большая группа органических соединений, которые создали дополнительную проблему, связанную с загрязнением вод: это поверхностно-активные вещества (ПАВ) или детергенты. В химической промышленности ПАВ применяют:

- для выделения концентратов из руд сложного состава при обогащении апатитовых и фосфоритных руд;
- в производстве суперфосфата и сложных удобрений;
- для регулировки роста кристаллов неорганических солей;
- в машиностроении для повышения скорости резания, шлифования, строгания, фрезерования и других операций обработки металлов;
- в пищевой промышленности для интенсификации технологических процессов и улучшения качества продукции;
- в получении смазочных масел для улучшения экономических показателей работы двигателей;
- в производстве бытовых синтетических моющих средств;

В целом насчитывается до 3500-4000 областей применения ПАВ, что показывает значение и роль этих соединений.

С экологической точки зрения особенности ПАВ заключа-

-ются в том, что обеспечивая повышение эффективности различных технологических процессов, способствуя во многих случаях снижению отходов, улучшая комплексное использование природных ресурсов, эти соединения сбрасываются в сточные воды, откуда выделить их практически невозможно. Сброс ПАВ представляет собой большую опасность для водоемов, так как уже в сравнительно небольших количествах ПАВ оказывает интенсивное отрицательное влияние на биохимические и биологические процессы. Наличие фосфатов в синтетических моющих средствах приводит к цветению воды, выделению вредных веществ и резкому сокращению содержания кислорода в воде, поэтому ведутся постоянно работы по повышению биологической разлагаемости ПАВ как в природных условиях, так и в системах очистных сооружений. Разрешено использование ПАВ со степенью биологического распада не ниже 80%, и в дальнейшем необходимо довести степень распада до 90-95%. Сырьем для ПАВ являются продукты нефтехимии, а использование продуктов растительного и животного происхождения постепенно уменьшается.

В широком смысле под ПАВ подразумевают продукт, который входит в состав моющих средств: одна или более групп поверхностно-активных агентов и несколько связующих компонентов. Они выполняют две функции: уменьшение поверхностного натяжения жидкости, в которой они растворяются и образуют стабильную эмульсию или суспензию с частицами удаляемых загрязнений, и снижение жесткости воды за счет образования с водой щелочного раствора, в котором моющие свойства поверхностно-активных групп особенно эффективны.

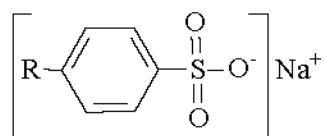
Наряду с поверхностно-активными и связывающими компонентами моющие средства содержат отбеливающие и придающие блеск вещества. Отбеливатели окисляют окрашенные вещества, последние часто бывают лучше растворимы или не так сильно адсорбированы и легко удаляются. Следовательно, отбеливание улучшает внешний вид очищенных предметов, а блеск изделию придают флуоресцирующие краски, которые наносят на текстиль. Эти краски преобразуют ультрафиолетовые лучи в видимый свет. Отражательная способность, как белых, так и окра-

шенных тканей улучшается. Для придания желательных свойств в состав ПАВ могут быть включены и другие составляющие (ферменты, ингибиторы коррозии, душистые вещества).

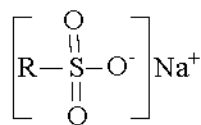
Выпускаются разнообразные ПАВ для использования в различных по составу моющих средствах. Их подразделяют на три класса: анионные, катионные и неионогенные.

Анионные ПАВ составляют большую часть мирового производства всех ПАВ. К ним относятся:

- а) карбоновые кислоты (RCOOH) и их соли (мыла) (RCOOMe , где Me – металл); например, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ – олеат натрия; $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$ – стеарат натрия; $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}$ – пальмитат натрия;
- б) алкилсульфонаты и алкиларилсульфонаты



алкилбензолсульфонат
(АБС)



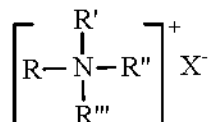
линейный алкилсульфонат
(ЛАС)

где $\text{R} = \text{C}_{12} - \text{C}_{18}$

Сульфонаты являются солями сильных кислот и поэтому могут быть использованы в кислых и солевых растворах.

г) вещества, содержащие другие типы поверхностно-активных анионов, например фосфаты, тиосульфаты.

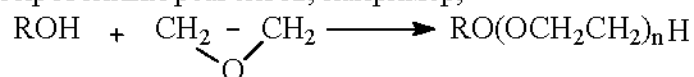
К катионным ПАВ относятся аммониевые соли, образуемые первичными, вторичными и третичными алифатическими и ароматическими аминами, например:



четвертичная аммонийная соль, где R , R^1 и R^2 – углеводородные радикалы, R^3 – ароматический углеводород, X – галоген и кислотная группа.

Неионогенные ПАВ получают на основе окиси этилена пу-

тем присоединения ее к спиртам, карбоновым кислотам, аминам и других протонных реагентов, например,



В молекулах неионогенных ПАВ углеводородный радикал может содержать от 6 до 18 углеродных атомов, а n изменяться от нескольких единиц до 100. Неионогенные ПАВ являются смесью гомологов с различной длиной полиоксиэтиленовой цепи, которая определяет гидрофильные свойства.

Поверхностно-активные вещества, входящие в состав определенных моющих средств, выбирают исходя из условий использования и типа предполагаемой обработки. Гидрофильные (поглощающие воду) волокна (хлопок, шерсть и шелк) могут совмещаться с анионоактивными ПАВ; полиамидные и полиэфирные волокна гидрофобны (отталкивают воду), поэтому они очищаются в присутствии неионогенных веществ.

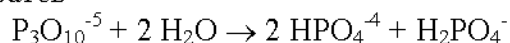
Состав ПАВ различается в разных странах, так как эти средства применяются в разнообразном стиральном оборудовании для обработки различных текстилей.

Анионоактивные вещества начали применяться ранее других и до сих пор остаются основными ПАВ, включаемыми в состав большинства моющих средств. Катионоактивные вещества дороже анионоактивных, наиболее токсичны и наименее биологически разлагаемые из всех ПАВ. Их часто используют в качестве бактерицидных, фунгицидных, дезинфицирующих веществ, ингибиторов коррозии.

Входящие в состав ПАВ связывающие компоненты способны взаимодействовать с ионами кальция и магния, присутствующими в виде солей в воде (жесткая вода), а также в твердых загрязнениях и в текстиле (особенно в хлопке). К твердым загрязнениям относятся также продукты выделений человеческого тела (пот), ороговевшая кожа, пищевые отходы, сажа, пыль и др.

Наиболее распространены в качестве связывающих агентов смеси полифосфатов с триполифосфатом натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Активным связывающим агентом в этом веществе является ионы

$\text{P}_3\text{O}_{10}^{-5}$, которые легко гидролизуются с образованием нетоксичных монофосфатов

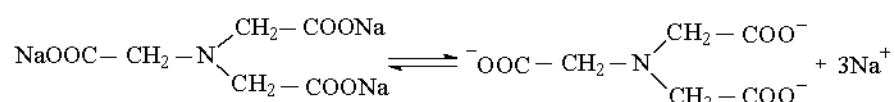


Образующиеся продукты гидролиза не представляют угрозы для человека и животных, обитающих в воде. Однако необходимо учитывать эффект воздействия фосфатов на растения. Они являются питательной средой для растений и могут вызвать их интенсивный рост. Это выражается в загрязнении ранее чистых водоемов, где по мере отмирания растений начинается их гниение, а вода обедняется кислородом. В свою очередь низкое содержание кислорода ухудшает условия существования и других форм жизни в воде.

Дискуссионным остается вопрос ограничения количества фосфатов в ПАВ до полного отказа от их применения, так как не установлено, уменьшается ли содержание питательных веществ в водной среде с уменьшением количества фосфатов. Аргументы в пользу отказа от фосфатов основаны на принципе “ограничения взаимодействия”, т.е. рост водных растений ограничивается наличием питательных веществ; как только этот элемент исчерпывается, рост прекращается. Теоретически содержание любого питательного элемента можно ограничить. В качестве основного элемента был выбран фосфор, так как фосфорсодержащие вещества рассеиваются не столь интенсивно, как другие компоненты ПАВ. Бытовые и некоторые промышленные сточные воды составляют значительную часть общего количества сливных вод. Одиночные источники этих загрязнений легче установить, чем рассеянные источники, например, сельскохозяйственные сточные воды. Кроме того, фосфаты находятся в связанном виде, поэтому они выводятся с помощью различных процессов очистки воды.

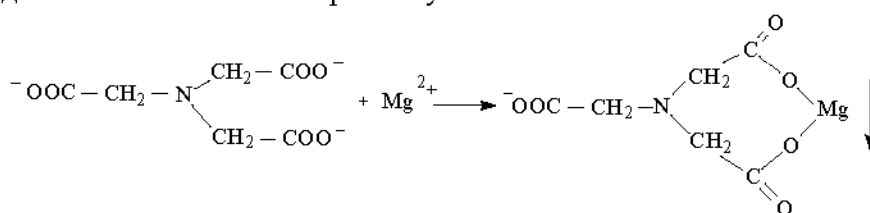
С целью частичной или полной замены фосфорсодержащих связывающих агентов были исследованы тысячи компонентов. Наибольший интерес из всех исследованных соединений представляет натриевая соль нитрилтриуксусной кислоты (НТК): Это соединение обладает хорошими связывающими свойствами, что приближает его по свойствам к триполифосфату. Оно легко поддается биологическому разложению и относительно недорого

Механизм связывания ионов металлов с помощью этого соединения приведен на схеме:



диссоциация соли нитрилукусусной кислоты

.Однако НТК обладает гигроскопичностью, что приводит к слеживанию в открытых упаковках.



Однако НТК обладает гигроскопичностью, что приводит к слеживанию в открытых упаковках.

Таким образом, пока не будет получен приемлемый связывающий агент, полифосфаты будут вводиться в состав ПАВ, несмотря на влияние этих веществ на рост водных растений.

Пестициды

Наряду с агротехникой, выращиванием сортов растений, устойчивых к болезням и вредителям, использованием природных энтомофагов и других организмов, регулирующих численность вредителей, сорняков, применение химического метода (пестицидов) является в настоящее время неотъемлемой частью интегрированной защиты растений. Подсчитано, что общие потери урожая от вредных организмов, возбудителей болезней, сорняков составляет ~ 40% от общего объема производства продукции растениеводства. В экономически развитых странах применение пестицидов прочно вошло в практику сельского хозяйства.

Пестициды (от лат. пестис – зараза + цидо – убиваю) – химические вещества, обладающие токсичными свойствами по отношению к тем или иным живым организмам – от бактерий и -

грибков до растений и вредных теплокровных животных. Такие вещества применялись в небольших масштабах и сотни лет назад, причем первые пестициды включали соединения мышьяка, извести-серные смеси, соли меди. В последнее тридцатилетие ранее используемые неорганические химические вещества были повсеместно заменены синтетическими органическими соединениями, большинство из которых было специально разработано с заданными токсикологическими свойствами. Они обладали быстротой воздействия и высокой эффективностью против различных вредителей. Применение этих веществ позволило полностью предотвратить такие заболевания, как тиф и малярия, и способствовало увеличению производства пищевых продуктов. Однако через многие годы выяснилось, что эффективность некоторых пестицидов сопровождалась появлением отрицательных последствий.

В зависимости от объекта воздействия и химической природы пестициды подразделяют на следующие категории:

- инсектициды – для уничтожения насекомых;
- гербициды – для уничтожения сорняков;
- фунгициды – для защиты растений от грибковых заболеваний;
- зооциды – для уничтожения грызунов;
- нематоциды – для борьбы с почвенными паразитическими червями;
- акарициды – для борьбы с вредящими клещами и т.д.

Пестициды обладают разной степенью ядовитости. Степень опасности пестицидов оценивается по их токсичности, летучести, кумулятивным свойствам и стойкости.

Для оценки токсичности пестицидов используют специальную величину LD_{50} – это доза препарата в мг на 1 кг живой массы, вызывающая гибель 50% подопытных животных при однократном поступлении препарата в желудочно-кишечный тракт.

По значению величины LD_{50} пестициды делятся на четыре группы:

- сильнодействующие при $LD_{50} < 50$ мг/кг;
- высокотоксичные при LD_{50} от 50 до 200 мг/кг;
- среднетоксичные при LD_{50} от 200 до 1000 мг/кг;
- малотоксичные при $LD_{50} > 1000$ мг/кг;

Деление условное, так как токсичное действие пестицидов зависит не только от их содержания, но и от других факторов – возможности накопления в организме человека и животных, токсичности продуктов метаболизма пестицидов в растительных и животных клетках. Некоторые пестициды в результате метаболизма превращаются в вещества более токсичные, чем исходные соединения. Важно не только определить токсичность пестицида, но и его метаболизм.

По степени летучести пестициды делятся: очень опасные вещества (насыщающая концентрация больше или равна токсичной), опасные (насыщающая концентрация больше пороговой) и малоопасные (насыщающая концентрация не оказывает порогового действия).

Кумуляция (накопление) пестицидов определяется по коэффициенту кумуляции (отношение суммарной дозы препарата, вызывающей гибель 50% подопытных животных при многократном введении, к дозе, вызывающей гибель 50% животных при однократном введении). Если коэффициент кумуляции меньше 1, вещество обладает сверхкумуляцией; при коэффициенте кумуляции 1-3 – у вещества выраженная кумуляция; при коэффициенте 3-5 – умеренная и при > 5 – слабовыраженная кумуляция.

По стойкости пестициды подразделяются: очень стойкие (период разложения на нетоксичные компоненты свыше 2 лет), стойкие (0.5-1 год), умеренно стойкие (1-6 месяцев) и малостойкие (1 месяц). Препарат, разлагающийся на простейшие безвредные вещества в течение 1-2 дней или недели, не может быть отнесен к загрязнителям окружающей среды. Время, требуемое для разложения пестицидов, зависит от многих факторов и в первую очередь от условий окружающей среды. Так, на пестициды, оставшиеся в почве, оказывают влияние такие факторы, как тип почвы, количество органических веществ, присутствующих в ней, степень обработки почвы. В водной среде особенно важны сорбционные свойства загрязнений, так как, отлагаясь на них, пестициды накапливаются в подводной части, где имеет место микробиологическая активность.

Для сравнения отдельных препаратов по степени воздейст

вия на окружающую среду пользуются формулой

$$\text{ЭН} = \frac{P}{\text{LD}_{50}} \cdot П$$

где ЭН – экологическая нагрузка на 1 га посева; Р – норма расхода препарата на 1 га (в г); П – персистентность препарата в неделях (период полураспада, характеристика “продолжительности жизни” его в биосфере); LD_{50} –летальная доза (в мг/кг).

Эта формула позволяет оценивать относительную опасность того или иного пестицида.

Свойства пестицидов значительно различаются как внутри одного класса, так и между соединениями разных классов. К свойствам пестицидов, определяющим их способность загрязнять окружающую среду, относятся испарение, растворение в воде и в других растворителях, а также сопротивляемость разрушению. Третье свойство определяет стойкость, которая равна времени, необходимому для того, чтобы пестицид потерял не менее 95% своей активности при нормальных условиях и обычной интенсивности применения. Стойкие пестициды обнаруживаются в самых различных местах окружающей нас среды, что указывает на существование закономерного движения этих соединений.

Пестициды применяются путем распыления в воздухе для обработки листвы или непосредственно введением в почву, которая при этом является накопительным резервуаром. Во время распыления пестициды могут быть унесены очень далеко от места применения. Такие частицы могут оставаться в воздухе в течение длительного периода времени. Кроме того, пестициды могут попадать в воздух, испаряясь с поверхности обработанной почвы и с территорий предприятий. Ветер может перемешивать поверхностные слои почвы, создавать пылевые облака.

Основными процессами, определяющими поведение пестицидов в атмосфере, являются: диффузия в верхние слои, осаждение на почву и в водоемы, фотохимическое разложение, гидролиз водяными парами, окисление кислородом воздуха и озоном.

При фотохимическом окислении пестицидов иногда образуются стабильные продукты, способные длительное время находиться в-

окружающей среде. Например, при фотохимическом превращении ДДТ (дихлордифенилтрихлорэтан) обнаружены полихлордифенилы, а также изомеры хлорэтена и хлорфенантрена.

Поскольку пестициды присутствуют в воздухе, то в результате атмосферных процессов (осадки и гравитационное осаждение частиц) они попадают в водную среду. Существуют прямые и косвенные пути проникновения пестицидов в водную среду. Прямой путь – внесение пестицидов непосредственно в водную среду для уничтожения вредителей, живущих там, а также вместе с промышленными отходами. Сельскохозяйственные и городские дренажные системы представляют собой косвенные пути, по которым пестициды проникают в водную среду. В таких дренажных системах пестициды, растворенные в воде, либо адсорбированные различными частицами, выносятся вместе со сливными водами. Наибольшую опасность представляет вынос пестицидов в тот период, когда они должны сорбироваться на частицах почвы, т.е. непосредственно после применения. Если пестициды достаточно сильно сорбированы на частицах почвы, то даже наиболее растворимые из них не выщелачиваются из почвы. Таким образом, основное загрязнение поверхностных вод пестицидами, находящимися в почве, происходит в процессе ее эрозии. В водоемах пестициды подвергаются также химическим (гидролиз, окисление, фотолиз) и биохимическим (поглощение гидробионтами и метаболизм в их организмах) воздействиям.

Одним из важных критериев выбора пестицида является его токсичность для гидробионтов и способность к биоконцентрации в них. Наибольшей способностью накапливаться в гидробионтах обладают хлорорганические инсектициды. Так, при внесении в почву с водой только тысячных долей мг/кг хлорорганических соединений в моркови, выращенные на такой почве, могут содержаться указанных пестицидов от 1 до 6 мг/кг. Большое значение имеют пути и скорость метаболизма пестицидов в различных водных организмах, что непосредственно связано с накоплением веществ и скоростью выделения их из живых организмов.

Период разложения одного и того же пестицида сильно зависит от метеорологических условий, типа экосистемы, населен-

ности водоема, состава и свойств донных отложений. Большое влияние оказывает температура окружающей среды и интенсивность солнечного излучения. Чем они выше, тем быстрее протекает процесс разложения большинства пестицидов в водных и других экосистемах. Все факторы необходимо учитывать при выборе пестицида для той или иной климатической зоны. Для обработки продовольственных и фуражных культур предпочтение должно быть отдано препаратам с периодом разложения до 3-х месяцев.

Пестициды не только накапливаются в почве, воде, продуктах питания, но и циркулируют во внешней среде, достигая в конечных пищевых цепях человека, вызывая тяжелые отравления.

Хотя ассортимент современных пестицидов достаточно широк и позволяет решать практически любую задачу по защите растений, в тоже время работа по его совершенствованию не прекращается. Ежегодно на мировом рынке появляются 1-2 новых препарата.

Научный поиск и промышленное внедрение пестицидов связаны с решением основных задач: создание препаратов с высоким уровнем физиологической и экологической избирательности, разработка стратегии их применения.

В настоящее время среди гербицидов, фунгицидов и инсектицидов имеются препараты, норма расхода которых достигает практически физического минимума, т.е. они работают в граммовых количествах. На поиск таких препаратов уходит 7-8 лет.

Рассмотрим каждое из направлений, связанное с защитой сельскохозяйственных культур от насекомых, вредителей, болезней и сорняков.

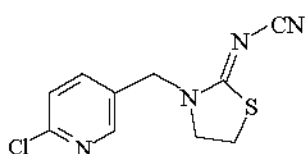
Инсектициды.

За последние 40 лет потребление инсектицидов в мире возросло практически в 2 раза. За эти годы произошло резкое сокращение применения хлорорганических инсектицидов, например, в начале 1970-х годов был наложен запрет на выпуск и применение ДДТ.

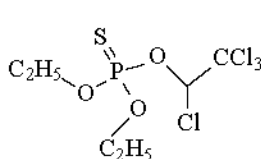
Швейцарский химик Пауль Мюллер обнаружил в 1938 году замечательные инсектицидные свойства у ДДТ и спустя 10 лет за это открытие был удостоен Нобелевской премией в области би-

ологии и медицины. Действительно, уже первые результаты применения этого “чудо-оружия” были просто ошеломляющими – рост урожайности, внедрение экономичных способов ведения сельского хозяйства, новые эффективные средства борьбы с насекомыми, переносщими инфекции. Однако, спустя два-три десятилетия выявились и негативные экологические последствия его использования. ДДТ – агент, применение которого привело к глобальному загрязнению окружающей среды. Установлено, что влияние ДДТ на среду географически существенно шире, чем территория его непосредственного применения, он обнаружен даже в Антарктиде. При экспозиции к ДДТ у людей могут наблюдаться гормональные изменения, поражения почек, центральной и периферической нервной системы, цирроз печени и хронический гепатит.

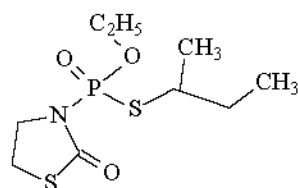
Доминирующее положение в ассортименте промышленно производимых пестицидов, несмотря на высокую токсичность, заняли фосфорорганические соединения (ФОС). К новым соединениям, обладающим инсектицидной активностью, относятся производные аналоги имидаклоприда (тиаклоприд). Низкие нормы расхода, широкий спектр биологического действия, отсутствие кросс-резистентности насекомых, устойчивых к ФОС, карбаматам и пиретроидам, открывает новые перспективы в их практическом использовании. Большой интерес в качестве инсектицидов представляют серусодержащие 5 и 6-ти членные гетероциклические соединения – производные пиразола, тиазола и др. Эти соединения отличает необычный механизм действия – блокирование окислительного фосфорилирования. Среди новых фосфорорганических соединений можно выделить фортресс и фостиазат.



тиаклоприд



фортресс



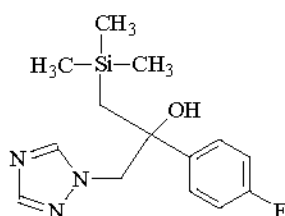
фостиазат

При применении инсектицидов человек в качестве действующего начала использует, как правило, их токсичность. Разработка препаратов с принципиально иным механизмом негативного действия открывает гораздо более широкие перспективы, так как позволяет создавать инсектициды избирательного действия, потенциально не способные нанести вред другим группам живых организмов в экосистеме. Примером может служить использование *абразивных материалов* как избирательно действующих нетоксичных инсектицидов. Абразивы – порошкообразные вещества, обладающие высокой твердостью, прочностью, а также специфической “режущей” формой зерен: при контакте с насекомыми своими острыми частицами соскребают с хитиновых покровов вредителей верхний слой, препятствующий испарению из организма влаги. Насекомое, побегавшее по абразивному порошку, через некоторое время гибнет от иссушения. Будучи совершенно неядовитыми, абразивы неопасны для человека и домашних животных. В качестве абразивных инсектицидов применяются такие природные вещества, как корунд (кристаллическая модификация Al_2O_3), пемза, горная порода диатомит.

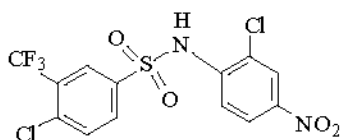
Фунгициды.

В качестве фунгицидов в значительных количествах выпускаются производные имидазола, триазола, пиримидина, морфолина, анилидов карбоновых кислот. Однако по-прежнему, выпуск производных дитиокарбаминовой кислоты и неорганических соединений меди является определяющим и составляет более 70% от общего количества.

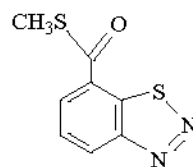
Процесс обновления ассортимента фунгицидов характерен и для направления. В настоящее время ассортимент препаратов пополнился рядом новых производных гетероциклических соединений, амидов карбоновых и сульфокислот, кремнийсодержащих фунгицидов.



симеконазол



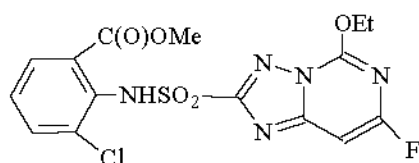
флусульамид



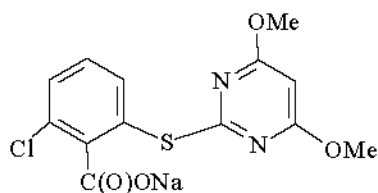
бион

Гербициды.

В последние годы появились гербициды, обладающие самыми низкими среди известных гербицидов нормами расхода. Это ингибиторы биосинтеза аминокислот. К настоящему времени открыто 12 классов соединений, ингибирующих ацетолат-синтазу. Среди них, прежде всего, сульфонилмочевины. В зависимости от строения сульфонильного фрагмента, эти соединения отличаются высокая избирательность биологического действия. Наряду с триазинил- и пиримизинилсульфонилмочевинами, обнаружена гербицидная активность у триазольных производных, которые формально также могут быть отнесены к этому классу.



хлорансулам



пиритиобак

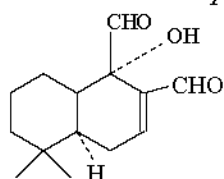
Таким образом, несмотря на определенные успехи в расширении ассортимента пестицидов большое внимание во всем мире уделяется интегрированной системе, т.е. интеграции химических средств и биологической защиты. Химические средства защиты должны быть лишь инструментом экстренного вмешательства при критических ситуациях. Биологический метод защиты – это использование живых антагонистов или продуцируемых ими химических веществ для борьбы с вредителями и болезнями

растений. Современная наука дает возможность использовать для борьбы с вредителями сельского хозяйства те же вещества, которые уже используются насекомыми и растениями в естественных условиях: репелленты, антифиданты, аттрактанты, феромоны, продукты жизнедеятельности микроорганизмов и др.

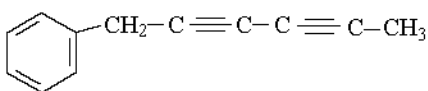
Репелленты просто отпугивают насекомых, грызунов, птиц. Наиболее распространены репелленты против кровососущих насекомых, мух и клещей – диметилфталат $C_6H_4(COOCN_3)_2$, дибутилсукцинат $H_5C_4OOC(CH_2)COOC_4H_9$, бензилбензоат $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$, и др.

Антифиданты – это вещества, в присутствии которых привычный корм становится насекомым не по вкусу. Природные антифиданты вырабатываются растениями в их борьбе за выживание, причем одни виды растений в этом преуспели больше, другие – меньше, многие культурные растения вообще не содержат антифидантов. Если выделить антифиданты из богатых ими растений, то их можно применять для защиты культурных растений. Существует вид картофеля, который не поражается колорадским жуком, потому что его листья и стебли содержат антифидант, отпугивающий вредителя. Подобный алкалоид есть и в родственниках картофеля – томатах, поэтому смешанные посадки двух культур перспективны для защиты картофеля от этого насекомого. Антифиданты защищают растения не только от насекомых, но и от бактерий, вирусов, грибов. Давняя традиция, существующая в Индии и Пакистане, – добавлять при хранении к зернам риса и пшеницы порошок одного тропического растения – объясняется присутствием в этом растении двух совершенно нетоксичных для человека антифидантов.

Природные антифиданты



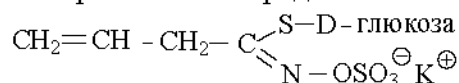
варбурганаль



капиллен

Одним из антифидантов для большинства насекомых является синигрин, содержащийся в горчице. Для бабочки-капустницы синигрин – аттрактант.

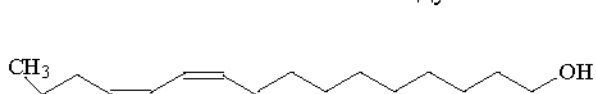
Аттрактанты – вещества, которые привлекают насекомых к пище, к месту кладки яиц, помогают самцам в период спаривания найти самок. Новорожденных гусениц капустницы можно заставить поедать листья без синигрина, но если к ним добавить синигрин, гусеницы становятся заметно прожорливее, а стоит привыкших к синегрину гусениц лишить его, они отказываются от еды, предпочитают умереть с голоду, чем питаться без аттрактанта. Синигрин – стимулятор кладки яиц для взрослых капустниц. Они могут начать кладку не на капустные листья, а на фильтровальную бумагу, смоченную раствором синигрина, что и служит одним из способов борьбы с этим вредителем.



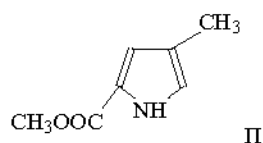
Для борьбы с вредителями, обитающими в почве и разработан интересный метод с применением аттрактантов. Ими обрабатывали гранулы удобрений, которые вносили во время посева между рядами семян пропашных культур. Вредители скапливались вблизи аттрактантов и в течение 1-2 недель искали там пищу, отвлекаясь от семян и всходов посеянных культур. Растения же за это время успевали пройти самую уязвимую стадию развития. Кроме того, в зоне концентрации вредителей скапливались и их враги, так что численность вредных насекомых уменьшалась.

Феромоны - летучие вещества, выделяемые животными во внешнюю среду и являющиеся средством внутривидовой сигнализации. Феромоны общественных насекомых, таких, как муравьи, осы и пчелы, регулируют всю жизнь колонии, характер деятельности отдельных каст, активность в проявлении этой деятельности. Различают две группы феромонов: одна из них вызывает немедленное изменение поведения. Среди них феромоны тревоги, мечения территории, половые аттрактанты. Феромоны второй группы регулируют принадлежность насекомых к опреде-

ленной касте, воздействуют на сроки наступления способности к воспроизведению и т.д. Чувствительность насекомых к феромонам очень велика. Так, тутовый шелкопряд улавливает призыв особи противоположного пола при концентрации аттрактанта бомбикола $3 \cdot 10^{-19}$ г в 1 см^3 воздуха.



оловой феромон тутового шелкопряда
(бомбикол)



феромон следа
муравья-листореза

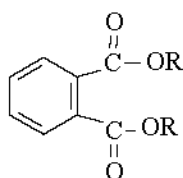
Бомбикол - первый из феромонов, который удалось выделить. Из полумиллиона бабочек было получено всего 12 мг этого вещества, применяют феромоны в крайне малых количествах, обрабатывая ими небольшую часть угодий. Например, для охраны 3900 га садов от плодовой гнили достаточно было обработать всего 400 га. Несомненно, в будущем феромоны будут играть значительно большую роль в защите урожая.

Повсеместно распространенные органические вещества и их влияние на природу.

К таким веществам относятся сложные эфиры фталевой кислоты (фталаты), полициклические ароматические углеводороды (ПАВ), хлорсодержащие углеводороды, полихлорированные бифенилы (ПХБ), пентахлорфенол, диоксины.

Фталаты используют как смягчители при производстве пластмасс, в первую очередь поливинилхлорида. Кроме того, их используют при изготовлении растворителей, смазок, производстве бумаги, в парфюмерии, при изготовлении лаков и красок.

При получении фталатов используют спирты с числом углеродных атомов в цепи от одного до одиннадцати. В пластмассах эти эфиры могут составлять до 40% (масс). Фталаты находят в почве, воде, воздухе.



Источником распространения фталатов в окружающей среде служат потери их в производстве, кроме того, со временем они диффундируют из пластмасс, хотя их растворимость в воде и летучесть незначительны. Возможно также улетучивание фталатов при сжигании пластмасс. Поблизости от мест сжигания отходов содержание фталатов в воздухе достигает 700 нг/м^3 . В промышленных районах концентрация фталатов в воздухе составляет $0,13 \text{ нг/л}$. В воде содержание фталатов меняется от $0,13$ до 1300 млрд^{-1} в зависимости от расстояния до места их попадания в воду. В почве фталаты могут накапливаться на органических материалах и их концентрация может достигать 100 млн^{-1} . Такая способность фталатов приводит к тому, что их накопление в водохранилищах в основном идет в донных осадках, а в сточных водах – в иле. Фталаты могут встречаться и в продуктах питания с искусственной упаковкой (концентрация на уровне миллионных долей). При попадании фталатов в человеческий организм происходит только незначительное их всасывание пищеварительным трактом. Фталаты также могут действовать на кожу и слизистые оболочки, слегка их раздражая. При действии фталатов на растения наблюдаются хлорозы, при которых блекнет зеленая окраска растений.

Фталаты могут быть разрушены с помощью ферментов. При бактериальном разрушении первоначально образуется свободная фталевая кислота, которая после гидроксирования декарбоксилируется с последующим размыканием кольца. Наконец, образуется сукцинат и CO_2 или пируват и CO_2 – вещества, которые завершают естественный распад глюкозы. Биологический распад продолжается в течение нескольких дней, а иногда недель.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) встречаются во всех сферах окружающей человека среды. Известны природные и антропогенные ПАУ. Так, ПАУ возникают как

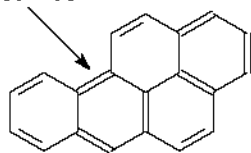
продукты абиогенного происхождения в результате вулканической деятельности. Другой природный источник ПАУ – процессы нефте-, угле- и сланцеобразования. Предполагается, что возникновение ПАУ в недрах Земли происходит в результате воздействия термобарических факторов на смолистые и сернистые компоненты, приводящее к распаду последних и каталитическому образованию углеводородов. Экспериментально доказана и возможность синтеза ПАУ различными микроорганизмами и растениями. Если современный фоновый уровень ПАУ практически совпадает с природным уровнем, то антропогенное загрязнение среды этими соединениями многократно его превышает. Основные антропогенные источники ПАУ:

1) стационарные, т.е. промышленные выбросы от коксохимических, металлургических, нефтеперерабатывающих и иных производств, а также отопительных систем и предприятий теплоэнергетики;

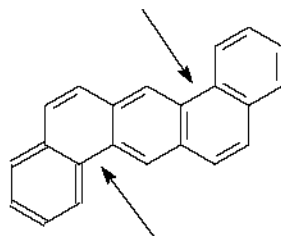
2) передвижные, т.е. наземный, в основном, автомобильный транспорт, авиация, водный транспорт.

Представителями полициклических ароматических углеводородов (известны около 600 ПАУ) являются бензопирен (основное соединение), а также замещенные антрацены. Все эти соединения имеют углубление в структуре молекулы, так называемую “Bay”- область, характерную для многих канцерогенных веществ.

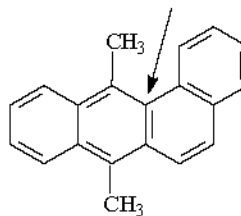
"углубление"
в структуре



Бензопирен



1,2-5,6-Дибензантрацен

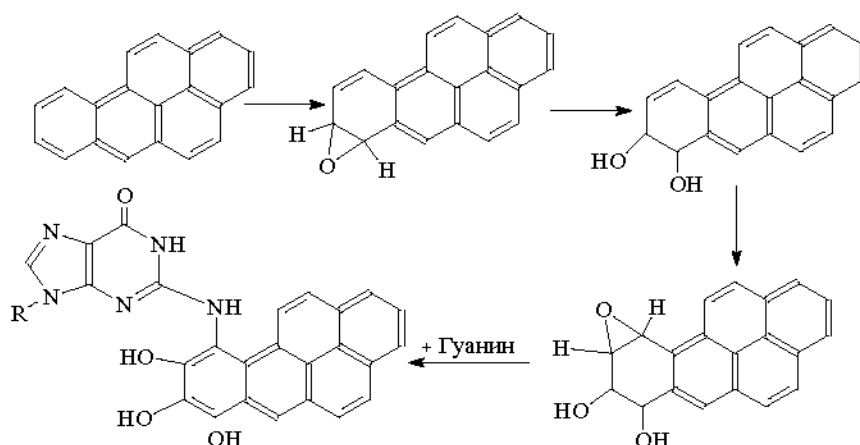


7,12-Диметилбенз-
антрацен

Полициклические ароматические углеводороды включаются в биосферный круговорот веществ, переходя из одной среды в другую (например, из воздуха в почву, из почвы в растения, из

последних в корма для животных и, наконец, попадают в пищу человека), подвергаются различным превращениям, в том числе и деструкции под влиянием фотоокислителей или почвенных микроорганизмов. Они чрезвычайно устойчивы в любой среде, так что при систематическом их образовании существует накопления в объектах природы.

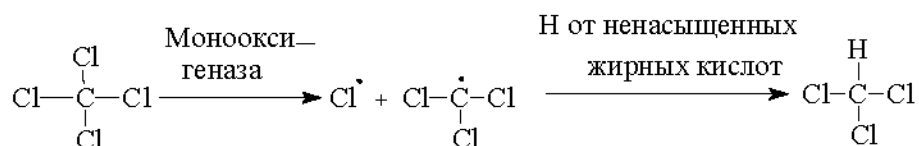
Содержание полициклических ароматических углеводородов в растениях тесно связано с их содержанием в почве. У животных накопление этих веществ протекает по-разному. В то время как одни семейства рыб не проявляют к нему склонности, другие, например карп, могут аккумулировать за 76 часов 2700-кратные количества полициклических ароматических углеводородов. Житель больших городов вынужден вдыхать до 200 мг бензопирена в год, ежегодная дополнительная доза курильщика, выкуривающего до 40 сигарет в день, составляет около 150 мг. Для горожан-курильщиков опасность состоит в том, что удвоенное поступление канцерогенов может привести к возникновению рака легких. Мясные продукты могут содержать бензопирена в концентрации 1 мкг/кг. При копчении мяса образуются полициклические углеводороды, которые вместе с дымом оседают на мясе. При холодном копчении в дыме содержание бензопирена всегда ниже, чем при горячем копчении ($60-120^{\circ}\text{C}$). Среднее содержание бензопирена в копченостях составляет 2-8 мкг/кг. При поджаривании бензопилены образуются из перегретых жиров. Если вести холодное копчение при температурах $12-24^{\circ}\text{C}$, то можно свести содержание бензопиринов в мясных копченостях до минимума. О предельных концентрациях, оказывающих на человека канцерогенное действие, нет точных данных, так как локальное воздействие проявляется при непосредственном контакте. Опыты с животными показали, что при нанесении вещества кисточкой на отдельные участки тела активность проявляют уже количества 10-100 мкг. При попадании в организм полициклические углеводороды под действием ферментов образуют эпоксисоединение, реагирующее с гуанином, что препятствует синтезу ДНК, вызывает нарушения или приводит к возникновению мутаций, способствующих развитию раковых заболеваний.



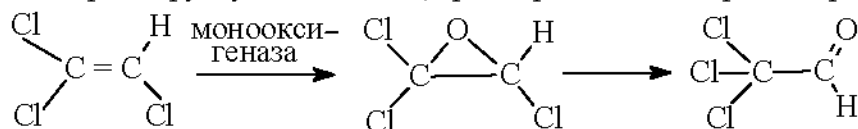
Метаболическое превращение бензо[а]пирена и его взаимодействие с гуанином

С 1970-х годов всеобщее внимание приковала распространенная повсеместно *группа хлорсодержащих углеводородов*. Хлорированные алканы и алкены используются в качестве растворителей, либо как реагент для ряда синтезов. Из-за сравнительно низких температур кипения и хорошей растворимости в воде (около 1 г/л при 25° С) алкилхлориды широко распространены в окружающей среде. Особо летучие соединения могут проникать даже через бетонные стенки канализационных систем, попадая в грунтовые воды. Поскольку у хлоралканов и хлоралкенов сильнее выражен липофильный, чем гидрофильный, характер, они накапливаются в жировых отложениях организма, это предопределяет их накопление в отдельных звеньях цепи питания. Эти вещества подразделяют на две группы по их взаимодействию на печень человека. Из группы сильнодействующих на печень хлорированных углеводородов следует выделить *тетрахлорметан* (CCl₄). Его применяют в качестве растворителя жиров и для синтеза фторхлоруглеводородов. Он не должен попадать в очистные сооружения, так как препятствует развитию микроорганизмов и, следовательно, сдерживает их деятельность. Косвенная опасность для человека заключается в том, что из попавшего в отходы CCl₄ в анаэробных условиях образуется хлороформ (CHCl₃), который обла-

дает наркотическим действием. Прямая же угроза здоровью человека состоит в возможных изменениях печени. Под действием монооксигеназы тетрахлорметан распадается на атом хлора, легко образующий радикал, который отщепляя атом водорода от ненасыщенных жирных кислот, переходит в хлороформ:



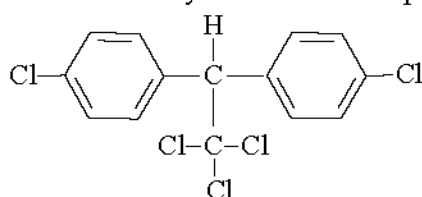
К числу хлорированных углеводородов, обладающих некоторым отравляющим действием на печень, относится *трихлорэтилен*. Этот растворитель используют для обезжиривания поверхности металлов; в качестве растворителя для ряда веществ, а также в небольших количествах для синтеза. Это соединение чрезвычайно устойчиво в аэробных условиях. В морской воде период полураспада составляет около 90 недель, в пресной воде – от 2,5 до 6 лет. В анаэробных условиях этот период сокращается в 10 раз до 43 дней, а в почве трихлорэтилен может сохраняться несколько месяцев. Токсическое действие на человека также обусловлено метаболическими превращениями трихлорэтилена. Под действием монооксигеназы трихлорэтилен превращается в эпоксисоединение, которое самопроизвольно преобразуется в трихлорацетальдегид. Альдегид, реагируя с ДНК, образует промутагенные вещества. Помимо альдегида в организме могут образовываться трихлоруксусная кислота, трихлорэтанол и хлоральгидрат.



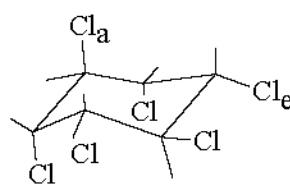
Широко распространенный *винилхлорид* – исходный продукт при производстве поливинилхлорида – подобно трихлорэтилену в организме образует соответствующее эпоксисоединение и альдегид, обладающие канцерогенными и проканцероген-

ными свойствами. При систематическом воздействии подобных хлоруглеводородов могут наблюдаться повреждения центральной нервной системы.

Некоторые хлоруглеводороды находят применение в качестве пестицидов, например ДДТ, рассмотренный выше, и линдан (гексахлоран). Это соединение по токсичности во многом сходно с ДДТ. Гексахлоран проявляет себя как яд контактного действия, поражающий преимущественно нервную систему; препарат обладает сильно выраженными липофильными свойствами и исключительно устойчив на открытом воздухе.



ДДТ



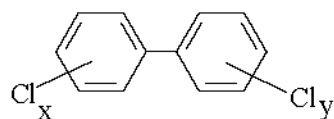
Линдан

Экологический ущерб от продолжительного воздействия линдана на окружающую среду несколько не меньше, чем от применения ДДТ. Линдан применяют в значительно меньших масштабах, поэтому проблема ликвидации его остатков в глобальном масштабе не является столь весомой, тем не менее использовать пестициды надо чрезвычайно осмотрительно, чтобы не разрушить экосистему.

Широкое распространение для обработки преимущественно закрытых помещений получил *пентахлорфенол* (C_6Cl_5OH). Этот препарат обладает сильными фунгицидными, бактерицидными и инсектицидными свойствами. Его широко используют при обработке древесины. Пентахлорфенол плохо растворяется в воде и с трудом проникает в древесину, поэтому для обработки древесины чаще используют пентахлорфенолят натрия, который гораздо лучше растворяется в воде. Обработанные строительные материалы постоянно выделяют следы пентахлорфенола в окружающее пространство, в том числе и во внутренние помещения. Он образуется в окружающей среде также при метаболических

превращениях гексахлорбензола, распространенного фунгицида, который используется как для защиты посевов, так и при обработке древесины. Пентахлорфенол может попадать в организм через кожу, с пищей и с вдыхаемым воздухом. Благодаря высокой липофильности препарат накапливается в жировых отложениях и очень медленно выводится из организма. При длительном воздействии происходит накопление его в организме. Пентахлорфенол очень токсичен. При острых отравлениях наблюдается затрудненное дыхание, раздражение кожи и слизистых оболочек, паралич конечностей, повреждения печени и почек и в некоторых случаях остановка работы сердца. Из-за повышенной опасности нежелательно его применение в закрытых помещениях.

Вредное воздействие на природную среду в значительно большей степени проявляется у *полихлорированных бифенилов*, что связано со значительно большей устойчивостью представителей этого класса. Эти соединения получили широкое распространение в окружающей среде в течение последних десятилетий. На открытом воздухе период полураспада может составлять от 10 до 100 лет, т.е. значительно больше, чем для ДДТ. Эти чрезвычайно устойчивые вещества находят применение в холодильных установках, как пластификаторы в пластмассах, а также как жидкие теплоносители и в качестве компонента технических масел.



Полихлорированные бифенилы встречаются повсеместно: в воздухе, воде и почве. Они могут накапливаться в иле сточных вод и попадать на поля при использовании ила в качестве удобрения. Токсичность полихлорированных бифенилов заметно возрастает с увеличением содержания в них хлора. Отравления полихлорированными бифенилами вызывает хлороз – хлоракне, которое выражается в трудно излечимом поражении кожи, после чего остаются шрамы. Кроме того, изменяется состав крови, отравление сказывается на печени и состоянии нервной системы. Остатки

полихлорированных бифенилов с трудом поддаются ликвидации. Основным, повсеместно распространенным способом служит сжигание при температуре выше 1200 °С. Полихлорированные бифенилы относятся к той категории веществ, которые желательно изъять из обращения.

Если о последствиях действия ряда веществ достаточно много уже известно, то в отношении экологической опасности *диоксинов* узнали лишь в последние годы.

В большую группу диоксинов и диоксиноподобных соединений входят как сами полихлорированные дибензо-р-диоксины (ПХДД) и дибензофураны (ПХДФ), которые по своей химической структуре являются планарными трициклическими ароматическими соединениями, так и полихлорированные бифенилы, рассмотренные выше, и ряд других веществ, содержащих в своей молекуле атом хлора.

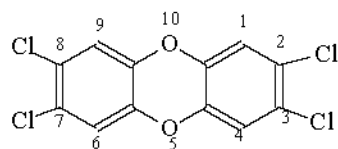
Диоксины найдены везде – в воздухе, почве, донных отложениях, рыбе, овощах и т.д. Отличительная черта диоксинов – чрезвычайно высокая чувствительность к химическому и биологическому разложению, они способны сохраняться в окружающей среде в течение десятков лет и переноситься по пищевым цепям.

- 35 -

Загрязнения окружающей среды диоксинами возникают при промышленных авариях, нарушении правил захоронения промышленных отходов, использованию химических средств в военных целях. К другим источникам диоксинов относятся: термическое разложение технических продуктов, сжигание осадков сточных вод, выхлопные газы автомобилей, целлюлозно-бумажная, металлообрабатывающая и металлургическая промышленности, регенерация проволоочных материалов, возгорание и поломка электрического оборудования, а также лесные пожары, хлорирование питьевой воды и т.д.

Чрезвычайно опасным токсином, распространенный повсеместно в окружающей среде, является *2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксин (ТХДД)*. Он в 67 тысяч раз ядовитее цианистого калия и в 500 раз стрихнина.

- 36 -



ТХДД образуется в процессе получения гексахлорофена из 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты при добавлении формальдегида и серной кислоты, когда по недосмотру температура реакции поднимается до 200 °С, а также при процессах горения, прежде всего в тех случаях, когда несгоревший углерод при температуре порядка 300 °С вступает в контакт с кислородом в присутствии следов меди. Благодаря липофильному характеру ТХДД может накапливаться в жировых отложениях организмов, где его содержание может превысить содержание в обычных условиях в природной среде в 100-20000 раз. Уже это обстоятельство указывает на потенциальную опасность соединения. ТХДД вызывает тяжелые повреждения печени, сопровождающиеся массовым распадом паренхиматозных клеток печени и поступлением желчи в кровеносную систему. В результате возможна глубокая потеря сознания (кома), что может закончиться смертью. Необходимо уделять особое внимание предотвращению образования ТХДД и его ликвидации. Установлено, что диоксины полностью распадаются уже при 600 °С. Это разложение удастся только в том случае, если при сгорании не образуется угольная пыль, содержащая несгоревший углерод. Необходимо полное удаление пыли из абгазов, применяемые электрофилтры должны работать при температурах ниже 250 °С, чтобы избежать нового образования диоксинов. Задержанная электрофилтрами зола подлежит новой обработке при 600 °С. Настоятельно рекомендуется не допускать попадания меди в сжигаемые отходы, так как металл служит катализатором образования диоксинов.

Проведенные анализы показывают, что если немедленно прекратить полностью выброс в среду этих соединений, то пройдет несколько сотен лет, прежде чем их содержание достигнет безопасного уровня. Международная неправительственная орга-

низация Greeprease предлагает проведение многоэтапной программы “нулевой диоксин”. Эта программа предусматривает полный контроль за перемещением диоксинов и диоксиноподобных веществ в окружающей среде, разработку способов минимизации уровней выбрасываемых диоксинов, их безотходную утилизацию, а также установление моратория на производство новых диоксиноподобных веществ, определение приоритетных диоксиногенных предприятий, подлежащих закрытию или перепрофилированию.

Переработка отходов производств пластических масс и изделий на их основе

Пластмассы – это материалы на основе природных или синтетических полимеров, способные под воздействием нагревания или давления формироваться в изделия сложной конфигурации и затем устойчиво сохранять полученную форму. При производстве пластмасс в процессе переработки полимерных материалов происходит выделение газообразных продуктов (аммиак, метиловый спирт, окись углерода), органических кислот, фенола, стирола. Для локализации выделяющихся веществ необходимо предусмотреть местные отсосы от оборудования с подключением их к системам вытяжной вентиляции. В процессе переработки термопластических материалов происходит накопление твердых отходов (слитки и куски полимеров, литники, обрезки, изделия с дефектами), которые могут быть полностью переработаны на дробильном оборудовании и вновь использованы как вторичное сырье в виде добавок к основному производству. Но при этом образуется почти такое же количество отходов, которые не могут быть использованы: они вместе с бытовыми отходами отправляются на полигон ТБО (твердые бытовые отходы). Производство пластмасс не связано с загрязнением сточных вод, так как по технологии должно быть обеспечено обратное водоснабжение.

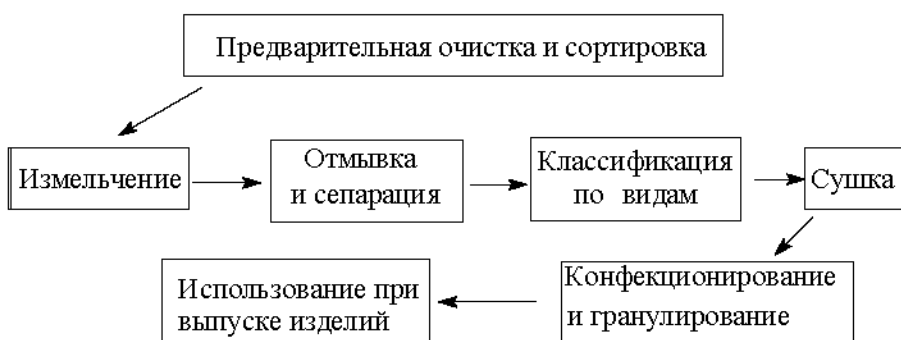
Основные направления утилизации и ликвидации пластмасс:

- переработка по заводской технологии;

- использование отходов пластмасс как готового материала в других технологических процессах;
- пиролиз или отдельное сжигание в специальных печах;
- сжигание совместно с ТБО и промышленными отходами;
- захоронение на полигонах и свалках;

Наиболее оптимальным методом использования отходов пластмасс является их переработка по заводским технологиям.

Вариант процесса переработки отходов пластмасс.



Первая ступень включает отделение непластмассовых компонентов (ветошь, картон, остатки упаковки) и сортировку.

На второй ступени производится измельчение отходов пластмассы (иногда в несколько стадий) до размеров, достаточных для осуществления их дальнейшей переработки. Третья ступень обеспечивает отмывку измельченных отходов от загрязнений органического и минерального характера. Четвертая стадия определяется способом разделения отходов по видам пластмасс:

- если это мокрый способ, то сначала производят классификацию отходов, а затем сушку;
- при использовании сухих методов сначала измельченные отходы сушат, а затем классифицируют.

Высушенные измельченные отходы смешивают при необходимости со стабилизаторами, красителями, наполнителями и гранулируют. Иногда на этой ступени отходы смешивают с товарным продуктом. Если в этой смеси отходы превысят 20%, то изде-

лия будут шероховатыми, ухудшается глянец. На заключительной ступени процесса производится переработка гранулята в изделия. Эта ступень аналогична исходному процессу переработки, но иногда требует специфического подхода к выбору режимов работы оборудования.

При качественной предварительной рассортировке пластмасс по видам, достижении высокой степени очистки и выделения отдельных отходов из смесей их переработка практически не отличается от переработки первичных пластмасс.

Отходы полимерных материалов, разделенные на отдельные классы, перерабатывают различными способами (экструзией, литьем под давлением и др.) с получением готовых изделий. Так, отходы жесткого поливинилхлорида, измельченные примерно до 4 мм, перемешивают в смесителе с добавками пластификатора, красителя и стабилизатора и подают на переработку в изделия.

Неразделенные на классы отходы пластмасс также можно перерабатывать в готовые изделия, в основном в строительные (армирующие профили, кровельные конструкции и т.п.). В этом случае отходы подвергают промывке, измельчению и гранулированию или прессованию (для увеличения прочности изделий).

Одной из острых проблем в нашей стране является проблема вторичного использования бывшей в употреблении полиэтиленовой пленки, которая во все возрастающих масштабах находит применение в сельскохозяйственном производстве. Ресурсы вышедшей из употребления полиэтиленовой пленки ежегодно оцениваются десятками тысяч тонн.

Вышедшая из употребления полиэтиленовая пленка с содержанием посторонних примесей не более 5% со склада сырья поступает на сортировку, в процессе которой из нее удаляют случайные инородные включения и выбраковывают сильно загрязненные куски. Полотнища и куски пленки измельчают в ножевых дробилках мокрого или сухого измельчения до получения рыхлой массы с размерами 2-9 мм и подают на отмывку в шнековый промыватель или стиральную машину (в случае измельчения). Промывку ведут в несколько приемов специальными моющими смесями. Отжатую массу влажностью 10-15% подают на окончатель-

ное обезвоживание в сушильную установку, где обрабатывают на движущихся перфорированных ковшах горячим ($65-75^{\circ}\text{C}$) воздухом в течение 30-60 мин. Высушенную до остаточного содержания влаги $\leq 0,2\%$ измельченную массу передают в питатели экструзионных процессов, снабженных ваннами охлаждения, грануляторами и устройствами для сушки гранул.

В экструдерах полиэтилен уплотняется, пластифицируется и плавится. Расплавленный материал, продавливаясь через фильтровальные сетки и отверстия фильера, превращается в жгуты, которые подают в водяные ванны охлаждения (где их температура снижается до $35-40^{\circ}\text{C}$) и далее в грануляторы. Здесь жгуты разрезают на гранулы длиной 3-6 мм, снижают влажность до $\leq 0,2\%$ под действием подаваемого горячего воздуха (80°C) воздуха. Далее гранулы подают в смеситель, где происходит их смешение в соотношении 6:4 с первичным гранулированным полиэтиленом. Такое соотношение является оптимальным для обеспечения стабильности процесса производства вторичной пленки. В процессе смешения могут быть введены красители и агенты облагораживания пленки. Полученную смесь перерабатывают методом экструзии в пленочных агрегатах с получением готовой продукции – вторичной полиэтиленовой пленки. Стоимость получаемой таким способом вторичной пленки ниже стоимости пленки, производимой из первичного сырья.

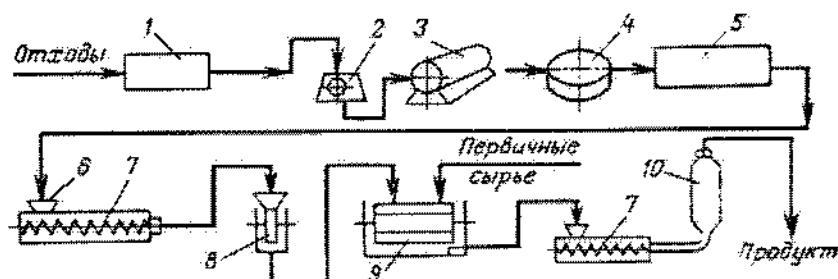


Схема производства вторичной полиэтиленовой пленки.

1 – узел сортировки отходов; 2 – дробилка; 3 – моечная машина; 4 – центрифуга; 5 – сушилка; 6 – питатель; 7 – экструзионные прессы; 8 – гранулятор; 9 – смеситель; 10 – пленочный агрегат

Проводятся работы по модификации полиэтиленовых отходов посредством введения в их состав минеральных наполнителей (ZnO , TiO_2), сшивающих агентов (пероксид кумила), эластомеров (бутадиенстирольного карбоксилатного каучука).

При переработке термопластичных отходов часто используют их модифицирование. Одним из возможных путей, способствующих утилизации полимерных отходов, является их химическое модифицирование. Например, на основе отходов капрона, фенола и формальдегида можно получить привитой сополимер, обладающий лучшей, чем немодифицированный полиамид, совместимостью с фенолформальдегидными смолами. Такой сополимер в виде компонента смолистых композиций используют как связующее для склеивания фанеры и приготовления пресс-порошков.

Еще одной разновидностью модифицирования полимерных отходов является введение в состав композиций на их основе наполнителей, роль которых могут исполнять порошкообразные: каолин, мел, сажа, графит, тальк, стеклянное волокно и др. Введение наполнителей (обычно на стадиях дробления и гранулирования вторичных термопластов) улучшает многие физико-химические свойства готовых изделий и обеспечивает значительное снижение их себестоимости.

Наряду с экструзией полиэтиленовые отходы можно перерабатывать в изделия и литьем под давлением. Для этого к отходам добавляют 0,8-1,3 % порообразователя – сульфогидразида и литье под давлением ведут при 150-200 °С.

Все более широко для использования отходов пластмасс применяется многокомпонентное литье, при котором изделие имеет наружный и внутренний слой из различных материалов. Наружный слой изделия выполняется из пластмасс высокого качества и имеет отличный товарный вид, а к внутреннему слою обычно не предъявляются высокие требования даже по физико-механическим показателям, поэтому в этот слой включают дешевые наполнители (тальк, сульфат бария, стеклянные и керамические шарики, вспенивающий агент). Это значительно удешевляет изделия (обычно мебель и предметы домашнего обихода).

Перспективным является использование отходов пластмасс в качестве готового материала в целом ряде отраслей:

- отходы синтетических волокон используются для сорбционной очистки промышленных сточных вод (сорбционной способностью к нефтепродуктам обладают отходы лавсана, нитрона, капрона, поливинилхлорида, пенополиуретана);
- отходы органического стекла могут служить сырьем для изготовления сувениров и игрушек;
- битумы используются в строительстве, при асфальтировании дорог, а использование отходов полиолефинов в композиции с битумами является направлением, позволяющим модифицировать свойства покрытий.

Перспективным направлением переработки отходов пластмасс является их пиролиз, продукты которого могут служить сырьем для промышленного органического синтеза или топливом.

Процесс пиролиза полимерных отходов обычно проводят при 300-900 °С в стационарных или вращающихся вертикальных цилиндрических печах, различающихся способом подвода тепла к перерабатываемым материалам: с использованием в качестве теплоносителя жидких продуктов разложения, расплавов солей (KCl, MgCl₂, LiCl) и других материалов, а также путем использования энергии электрической дуги и токов высокой частоты.

Одним из наиболее простых способов ликвидации пластмассовых отходов является их сжигание. Предварительное тонкое измельчение и распыление отходов обеспечивают при достаточно высокой температуре практически полное их превращение в CO₂ и H₂O. Однако сжигание некоторых видов полимеров сопровождается образованием токсичных газов: хлорида водорода, оксидов азота, аммиака, цианистых соединений и др., что вызывает необходимость мероприятий по защите атмосферного воздуха. Кроме того, несмотря на значительную тепловую энергию сжигания пластмасс, экономическая эффективность этого процесса является наименьшей по сравнению с другими процессами утилизации пластмассовых отходов.

Стойкость пластмассовых отходов в природных условиях

и трудности организации сбора отходов потребления привели к необходимости изыскания возможностей их самоликвидации непосредственно в местах депонирования. Самоуничтожение отходов пластмасс в естественных условиях возможно под действием как отдельных природных факторов (солнечного света, микроорганизмов, воды и др.), так и в их совокупности.

Так, отдельные виды пластмасс (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид) способны к биодegradации, т.е. могут разлагаться под действием бактерий, плесени и грибов, а пластмассы, находящиеся в земле, способны разрушаться почвенными микроорганизмами, подвергшимися мутациям под действием облучения. Таким образом, для ликвидации отходов из этих материалов достаточно их заражения соответствующей культурой бактерий. С целью интенсификации процесса биодegradации можно использовать введение в композиции на основе пластических масс небольших добавок растительных крахмалов и соединений двухвалентного железа, служащих центрами начала биораспада отходов (в основном различных упаковочных материалов).

Для ликвидации отходов потребления пластмасс можно также использовать способность некоторых видов изделий (упаковки на основе специальных композиций) к разрушению под действием ультрафиолетового излучения солнца (фотодеградации). Фотоактивные группы в количествах, не влияющих на физико-химические свойства изделий, присоединяют к главным цепям полимеров во время синтеза. Поглощая ультрафиолетовые лучи, эти группы используют их энергию для разрушения полимерных цепей, в результате чего изделия приобретают хрупкость и рассыпаются под атмосферными воздействиями. Наряду с этим необходимо обеспечить определенный срок службы изделия. Поэтому вместе с активаторами распада в состав пластмасс вводят добавки стабилизаторов. При этом необходимый срок службы (период индукции) пластмассового изделия определяется химической природой активаторов и стабилизаторов фотодеградации и их соотношением. В качестве стабилизаторов и активаторов процесса фотодеградации используют различные органические соединения, отвечающие жестким требованиям технологии про-

изводства пластмассовых изделий и их эксплуатации. В пластмассах, содержащих отдельные виды фотоактиваторов, реакции деструкции полимеров продолжаются и после прекращения их облучения ультрафиолетовым светом.

Переработка отходов производств и изделий на основе резины

Твердыми производственными отходами промышленности резиновых технических изделий являются невулканизированные и вулканизированные резиновые и резинотканевые материалы, которые образуются на стадиях приготовления резиновых смесей и заготовок, вулканизации и обработки готовых изделий, включая различные виды брака.

Наиболее ценными компонентами отходов являются каучуки и ткани, по содержанию и качеству которых различные виды отходов неравнозначны (содержание каучука в отдельных видах отходов достигает 50% и более). Основную массу отходов производства (наименее ценную их часть) вывозят на свалки или сжигают. Примерно 20-30% текущего выхода отходов (60% для невулканизированных) используют в основном на самих предприятиях для изготовления изделий широкого потребления (резиновых ковров и трубок различного назначения, шифера, руковиц, фартуков и др.) и резиновой крошки.

Аналогичными по составу являются изношенные автомобильные (авиационные, тракторные) покрышки, различные резиновые технические изделия (транспортные ленты, рукава) и предметы личного использования (в основном обувь). Основной причиной выхода шины из строя является износ протектора – наружного слоя в беговой части, имеющий протекторный рисунок 0.9-2.5 см в зависимости от типа шин. Протектор автопокрышек, имеющих в каркасе высокопрочную кордную ткань или металл, изнашивается быстрее каркаса (основы покрышки). По износу протектора выходит из строя более половины эксплуатируемых покрышек. Значительную часть таких покрышек передают на шиновосстановительные заводы. Изношенные шины, поступаю-

щие на шиноремонтные предприятия из автохозяйств, подвергаются сортировке, которая необходима для того, чтобы выбрать для восстановления такие шины, каркас и борта которых имеют необходимый ресурс работоспособности. Шины, имеющие сквозные повреждения каркаса или серьезные повреждения борта, отправляются на измельчение для получения резиновой крошки. Пригодные для восстановительного ремонта шины направляются на участок мойки. После этого шины сушат и удаляют остатки изношенного протектора. Затем на шину накладывают новый протектор и передают на участок вулканизации. После вулканизации готовые шины направляются на склад.

Полностью изношенные автопокрышки, потерявшие в процессе их эксплуатации 15-20% своей начальной массы, заключают в себе около 75% израсходованных на их производство каучука и других ценных ингредиентов, которые могут быть с выгодой возвращены народному хозяйству.

Утратившие свою потребительскую ценность изделия из вулканизированной упругой и эластичной резины обрабатывают с получением пластичного продукта – регенерата, пригодного для использования в сырьевых резиновых смесях производств резиновых технических изделий. При регенерации автомобильной покрышки среднего размера может быть возвращено около 10 кг каучукового вещества.

Однако не все изношенные резиновые изделия могут быть использованы для производства регенерата. Так, непригодными для регенерации являются изделия, утратившие эластичность и ставшие хрупкими в результате старения резины, изделия с низким содержанием каучукового вещества, а также изделия, приготовленные из одного регенерата и др.

Перед регенерацией резиновые отходы должны пройти определенную подготовку, заключающуюся в измельчении резины в крошку, отделении от нее текстильной ткани и смешении крошки с добавками – мягчителями и активаторами процесса девулканизации, способствующими переходу резины в пластичное состояние. В качестве мягчителей при девулканизации используют органические продукты (смолы, канифоль, технические масла и др.) с

температурой кипения выше 300°C , значительно превышающей температуру процесса девулканизации. Роль мягчителей заключается в том, что их молекулы проникают между молекулами каучука в резине, вызывая ее набухание в результате увеличения межмолекулярных расстояний и ослабления межмолекулярных сил притяжения, что сокращает вероятность процесса структурирования каучука. Мягчители, кроме того, образуют один из компонентов регенерата, увеличивая его пластичность. Их доза составляет 10-30% (иногда до 50%) от массы резины. Как активаторы (агенты окислительной деструкции) процесса девулканизации используют дисульфид пентахлортиофенола, дисульфид трихлортиофенола, их цинковые соли и другие химические пластификаторы. Применение этих соединений позволяет на 40-50% сократить время девулканизации и понизить температуру. Добавляют их 0,15-3,0% в зависимости от состава резины.

Процесс девулканизации заключается в нагревании измельченной резины с добавками в течение определенного времени при повышенной температуре ($160-190^{\circ}\text{C}$). При этом происходит деструкция вулканизированного каучука: его пространственная структура частично разрушается, причем разрывы ее происходят как по местам присоединения атомов серы, так и в самих молекулярных цепях. В результате девулканизации сокращается число поперечных и основных связей каучука, следствием чего является возникновение растворимой фракции, средняя молекулярная масса которой составляет 6000-12000. Установлено, что каучуковое вещество в регенерате существует в виде массы набухшего в мягчителе геля – нерастворимой части и распределенных в ней частиц золя – растворимой части. Таким образом, набухание резины в мягчителе способствует ее девулканизации.

Известно большое число методов получения регенерата: паровой, водонейтральный, термомеханический, метод диспергирования, радиационный метод.

Основным недостатком парового метода является отсутствие перемешивания девулканизированной массы, что является главной причиной неоднородного по степени пластичности регенерата. Значительно более качественный регенерат получают

водонейтральным методом. При регенерации резины по этому методу непрерывное перемешивание способствует ее лучшему набуханию в мягчителях. Термомеханический метод позволяет значительно ускорить технологический процесс, сделав его непрерывным, и обеспечить снижение себестоимости регенерата за счет максимальной механизации и автоматизации производства. Метод диспергирования заключается в механическом измельчении резины до тонкодисперсного состояния в водной среде. Процесс проводят в присутствии активаторов девулканизации и поверхностно-активных веществ при пониженной температуре (40-60° С), что предупреждает рост окислительных процессов и значительные изменения каучуковых компонентов резины во время регенерации. Радиационный метод (при воздействии γ -излучения) можно использовать для регенерации резины на основе бутилкаучука.

Себестоимость регенерата в 4-6 раз ниже себестоимости синтетических каучуков общего назначения – бутилкаучука, изопренового и бутадиенового каучуков, поэтому его использование для частичной или полной замены каучука при производстве многих резиновых технических изделий экономически выгодно. Применение регенерата в резиновых смесях дает не только экономические, но и технические преимущества (увеличение скорости смешивания, уменьшение энергозатрат на обработку, уменьшение усадки получаемых резин и др.).

Металлсодержащие отходы регенератных производств (например, бортовые кольца автопокрышек) могут быть использованы в черной металлургии. Из текстильных отходов делают плиты для тепловой и звуковой изоляции, набивку для мебели и т.д.

Другим направлением переработки резиновых отходов является их размол в крошку. Для такой переработки используют автопокрышки больших размеров без металлического корда. Получаемую резиновую крошку можно перерабатывать в различные строительные материалы (битумно-резиновые мастики для антикоррозионной защиты различных сооружений, гидроизоляционные и кровельные рулонные материалы, в которых может содержаться 10-40% крошки), применять для изготовления химически

стойкой тары, эффективно использовать в качестве компонента материалов для дорожных покрытий. Для этого изношенные шины измельчают и резиновую крошку добавляется в горячий асфальт. Такое асфальтовое покрытие характеризуется хорошим сцеплением и более высокой стойкостью к действию температурных перепадов.

В значительных масштабах старые автопокрышки используют для ограждения транспортных магистралей и портовых причалов, укрепления береговых откосов, при погрузочно-разгрузочных работах и т.п. Можно сжигать изношенные шины и использовать при производстве цемента. Сера, содержащая в шинной резине количеством до 3% от нее массы, при сжигании переходит в диоксид серы, который при получении цемента превращается в гипс и входит в ее состав. Металлический шинный корд и бортовая проволока расплавляются и также входят в состав цемента.

Автомобильные покрышки с металлическим кордом могут быть также переработаны методом пиролиза в различные продукты. Так при 400-450 °С без доступа воздуха может быть получено резиновое масло, которое можно использовать в качестве мягчителя в регенератном производстве и в резиновых смесях. При двухстадийном высокотемпературном (900-1200 °С) пиролизе автомобильных покрышек можно получать сажу для нужд резиновой промышленности, шинный кокс с высокой адсорбционной способностью (в частности по ионам тяжелых металлов при их извлечении из промышленных сточных вод), горючий газ и сырье для черной металлургии.

Заключение

Сегодня человечество пришло к пониманию того, что нельзя быть уверенными в том, что даже целенаправленно синтезированное химическое вещество обладает только тем эффектом, которого мы добиваемся, а нежелательные действия его отсутствуют как в процессе получения, так и использования, или ими можно пренебречь. Убедительные примеры тому – история с

ДДТ, диоксинами, бензопиренами и др. Важно осознать, что человек при всей его самооценности и уникальности является лишь частью природы, он зачастую своими необдуманными действиями нарушает ее целостность и тем самым наносит вред себе. Связи с окружающей средой многообразны и сложны, вся “экологическая проблема” состоит не столько в воздействии на окружающую среду, сколько в осознанном взаимодействии с ней и бережном к ней отношении. Человечество должно научиться говорить словами английского поэта Вильяма Блейка “ в одном мгновеньи видеть вечность, огромный мир в зерне песка, в единой горсти бесконечность, и небо – в чашечке цветка”.

В мышлении специалистов за последние 25-30 лет произошли революционные изменения. Вопросы охраны окружающей среды стали составной частью многих технологий, направленных на рациональное использование всех компонентов сырья, всех видов энергии, а стремление избежать нарушения экологического равновесия стало доминантным при планировании технологических процессов и создания новых продуктов.

Только переход от антропоцентрических традиционных взглядов на мир к природоцентрическим, лежащий в основе “принципа устойчивого развития”, позволит разрабатывать планы конкретных мероприятий для рационального взаимодействия с окружающей средой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия окружающей среды (под ред. Дж.О.М.Бокриса) – М.: Химия, 1982. – 671 с.
2. А.И.Радионо́в, В.Н.Клушин, Н.С.Торочешников Техника защиты окружающей среды. – М.: Химия, 1989. – 512 с.
3. А.А.Мухутдинов, Н.И.Борознов, Б.Г.Петров, Т.З.Мухутдинов, Д.К.Шаяхметов Основы менеджмента и промышленной экологии. – Казань.: Магариф, 1998. – 403 с.
4. Г.А.Ягодин, Э.Г.Раков, Л.Г.Третьяков Химия и химическая технология в решении глобальных проблем. – М.: Химия, 1988. -175 с.

5. Г.Фелленберг Загрязнение природной среды. – М.: Мир, 1997. – 229 с.
6. А.А. Абросимов Экология переработки углеводородных систем. – М.: Химия, 2002. - 608 с.
7. В.В.Худолей, И.В.Мизгирев Экологически опасные факторы. - СПб.: Банк Петровский, 1996. - 186 с.
8. А.А.Гринин, В.Н.Новиков Промышленные и бытовые отходы. – М.: Гранд, 2002. – 331 с.
9. М.А.Шевченко, П.Н.Таран, В.В.Гончарук Очистка природных и сточных вод от пестицидов. – Л.: Химия, 1989. – 183 с.
10. И.Н.Лозановская, Д.С.Орлов, Л.К.Садовникова Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: 1998. - 284 с.